

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.V.1967 (P 120 459)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.VIII.1970

Kl. 32 b, 3/30

MKP C 03 c, 3/30

UKD 666.117

Właściciel patentu: VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Jena (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Szkło o stromych krawędziach na filtry optyczne

1

Przedmiotem wynalazku jest szkło o stromych krawędziach na filtry optyczne.

Jak wiadomo specjalne absorpcje szkła z filtrem barwnym zyskuje się przez dodawanie do stopionego szkła bezbarwnego różnego rodzaju barwników.

Jako nośniki farby działają przy tym barwne jony, na przykład Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} oraz koloidy, na przykład Au, Ag lub mikrokryształiczne chalcogenidy, zwłaszcza kadmu, przy czym ostatnie dwa typy szkła barwionego noszą także nazwę szkła z filtrem barwnym.

Wymagane ich zabarwienie uzyskuje się z reguły dopiero przez dodatkowe wygrzewanie stałego szkła, przy czym proces ten nosi nazwę efektu nalotowego.

Charakterystykę szkła z filtrem barwnym wykonanych na bazie chalcogenidów stanowi ich stroma krawędź pochłaniania, przeznaczona do krótkofalowego zasięgu widma. Własność ta powoduje szczególnie dużą przydatność w optycznych ich zestawach z filtrem.

Stromość krawędzi pochłaniania określa również czystość szkła sygnalizacyjnego w komunikacji.

W znanych dotychczas sposobach wytwarzania szkła nalotowych na bazie siarczku kadmowego lub selenku sulfonowego wydzielają się w szkło w procesie wygrzewania kryształy submikroskopowe lub kryształy mieszane chalcogenidów. Krawędź pochłaniania ma w tym przypadku jeszcze przed procesem wygrzewania małą stromość, w związku z

2

czym przesuwają się one jednocześnie w długofalowy zasięg widma.

W znanych dotychczas szklach nalotowych żółtych występuje, jak wynika to z fig. 1, bardzo niepożądana przepuszczalność końcowa. Wymagania przemysłu precyzyjnego mechaniczno-optycznego zmierzają od dłuższego czasu w kierunku wytworzenia szkła z filtrem barwnym o stromych krawędziach bez przepuszczalności końcowej, stojącej na drodze wyfiltrowania ograniczonych zakresów fal długich. Tego rodzaju trudność była usuwana dotychczas przez zastosowanie zmian w grubości warstw szyb z filtrem.

Wytwarzanie jasnych szyb nalotowych żółtych o stromych krawędziach napotyka na nadzwyczaj duże trudności, ponieważ potrzebne w czasie topienia koncentraty CdS dają się zatrzymywać w szkło tylko w niewielkich ich ilościach. Wskutek wysokich ciśnień pary i łatwej utlenialności związków chalcogenidów możliwe jest z nadzwyczaj dużą trudnością uzyskanie określonej koncentracji barwników, a tym samym wymaganego ustawienia stromej krawędzi szkła.

Zadaniem wynalazku jest przeto uzyskanie nowych zestawów szkła topionego i nowych rodzajów szkła żółtego o stromych krawędziach dla zakresu od 380 do 510 nm, o znacznie polepszonych właściwościach optycznych.

Osiąga się to wówczas, kiedy zgodnie z wynalazkiem szkło podstawowe składa się z

od 45 do 75% wagowych SiO_2

od 0,5 do 30% wagowych ZnO

od 5 do 30% wagowych $\text{R}^{\text{I}}\text{O}/\text{R}^{\text{I}} = \text{K}$ i/lub Na /

od 0 do 10% wagowych B_2O_3

i od 0 do 20% wagowych $\text{R}^{\text{II}}\text{O}/\text{R}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$,

a grupy chromoforowe wprowadza się w postaci składników do masy stopionej, tworzących w niej barwnik, na przykład w postaci CdO i KSCN , CdO i ZnS lub CdS i ZnO .

Do stabilizacji barwników, a tym samym potencjału tlenu w masie stopionej celowe okazało się dodanie środków redukujących, na przykład: od 0 do 10% wagowych Zn
od 0 do 4% wagowych C
od 0 do 4% wagowych Al
od 0 do 4% wagowych Si
i od 0 do 5% wagowych KSCN .

W szklach żółtych według wynalazku krawędź pochłaniania posiada większą stromość niż w znanych dotychczas szklach, a oprócz tego wyeliminowana jest praktycznie przepuszczalność końcowa w krótkofalowym zasięgu widma.

W znanych dotychczas szklach żółtych, pomarańczowych lub czerwonych o stromych krawędziach kolor ten był uzyskiwany przy wygrzewaniu szkła przez tworzenie submikroskopowego siarczku kadmowego lub kryształów selenku sulfonowego. W tym sposobie krawędź pochłaniania przesunęła się od krótkofalowego zasięgu do długofalowego widma, a więc w kierunku pochłaniania siatki podstawowej krystalicznego CdS lub CdSe .

Wynika to z tabeli, w której przykład 1 i 2 odpowiada znanym dotychczas szklom, a przykład 3 i 4 nowym szklom naltotowym o stromych krawędziach.

Położenie krawędzi stromej przy 50% przepuszczalności, w zależności od temperatury naltotowej, w stałym czasie

	500°C	600°C	620°C	650°C	675°C
przykład 1	440	430	450	470	480
przykład 2	410	430	450	470	480
przykład 3	465	470	420	410	408
przykład 4	480	475	—	470	430

Postęp techniczny w porównaniu ze znanymi dotychczas szklami polega na tym, że w szklach żółtych krawędź pochłaniania przy wygrzewaniu przesunęła się zgodnie z wynalazkiem nie z zakresu

Przykłady zastosowania

Skład w % wagowych części składowych szkła podstawowego

SiO_2	ZnO	K_2O	Na_2O	CaO	B_2O_3	CdS	ZnS	CdO	KSCN	inne związki siarki
50	25	21	—	—	4	5	2	—	—	—
54	20	22	—	—	4	—	1	2	—	—
57	12	25	—	2,0	4	1	—	—	—	—
64	12	10	10	—	4	—	—	1,0	1,0	—
68	6	17	—	5,0	4	1,0	1,0	—	—	—
76	3	17	—	—	4	1,0	—	—	—	0,5
61	—	20	—	15,0	4	—	2	2	—	—
66	—	18	—	12,0	4	1,0	0,5	—	—	—
66	—	18	—	12,0	4	0,5	—	—	—	—

krótkofalowego do długofalowego, tylko odwrotnie z zakresu długofalowego do krótkofalowego. Wskutek tego możliwe jest całkowite wyeliminowanie trudności produkcyjnych, szczególnie w jasnych szklach żółtych. Z tego też względu możliwe jest nie tylko wytwarzanie wszystkich znanych dotychczas typów szkła żółtego w drodze całkowicie opanowanego procesu wygrzewania w przeciwieństwie do o wiele trudniejszego do opanowania procesu topienia, lecz także możliwe jest wytwarzanie nowych szkieł żółtych, których krawędź stroma leży w bardziej krótkofalowym zakresie, co było dotychczas nieosiągalne. Wskutek tego została zamknięta luka pomiędzy znanymi dotychczas szklami żółtymi a szklami białymi, a tym samym został spełniony konieczny warunek przemysłu precyzyjnego i mechaniczno-optycznego.

Z punktu widzenia obróbki chemicznej szkła zostało również zwiększone znacznie zabezpieczenie jego produkcji polegające na około 10-krotnym zwiększeniu zawartości barwnika w nowych szklach w porównaniu ze znanymi dotychczas typami szkła kolorowego.

W nowych szklach żółtych naltotowych istnieje w porównaniu ze znanymi dotychczas typami szkieł zupełnie inny proces tworzenia barwy.

W nowych szklach następuje bowiem tworzenie się kryształów mieszanych pomiędzy ZnS i CdS , przy czym stosownie w stosunku ZnS do CdS występuje przy wygrzewaniu szkieł przesunięcie krawędzi do strefy krótkofalowej lub długofalowej, a więc w kierunku chwilowej absorpcji siatki podstawowej ZnS lub CdS .

Jest to uwidocznione również w tabeli 1 w podanych w niej przykładach oraz na fig. 2 w postaci łuków, w których przepuszczalność nowych szkieł żółtych jest przedstawiona w zależności od długości fal.

Położenie krawędzi pochłaniania jest ustalone za pomocą wygrzewania poprzez bezwzględną zawartość i stosunek ZnS do CdS . Nadmiar ZnS lub ZnO , potrzebny w każdym przypadku do uzyskania jasnych szkieł żółtych działa na CdS jak substancja buforowa.

Grupy chromoforowe CdS i ZnS mogą być dodawane bezpośrednio lub w ten sposób, że tworzą się one dopiero w masie stopionej, na przykład jako CdO i KSCN , CdO i ZnS , CdS i ZnO lub też jako inne związki siarkowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Szkło o stromych krawędziach na filtry optyczne w zakresie od 380 do 510 nm, **znamiennie tym**, że zawiera od 45 do 75% wagowych SiO_2 , od 0,5 do 30% ZnO i od 5 do 30% R^{IO} , przy czym $\text{R}^{\text{I}} = \text{K}$ i/lub Na , oraz z od 0 do 10% B_2O_3 i z od 0 do 20% R^{II} , przy czym $\text{R}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba , a ponadto zawiera dodatkowo od 0,05 do 8% wagowych CdS i od 0 do 5% ZnS .

2. Szkło według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że gru-

py chromoforowe są wprowadzone do masy stopionej w postaci składników, tworzących barwnik dopiero w tej masie na przykład w postaci CdO i KSCN , CdO i ZnS lub CdS i ZnO .

3. Szkło według zastrz. 1 i 2, **znamiennie tym**, że w celu stabilizacji barwników, a tym samym osiągnięcia potencjału tlenu zawiera w swej masie stopionej dodatek środków redukujących na przykład od 0 do 10% wagowych Zn , od 0 do 4% C , od 0 do 4% Al , od 0 do 4% Si i od 0 do 5% wagowych KSCN .

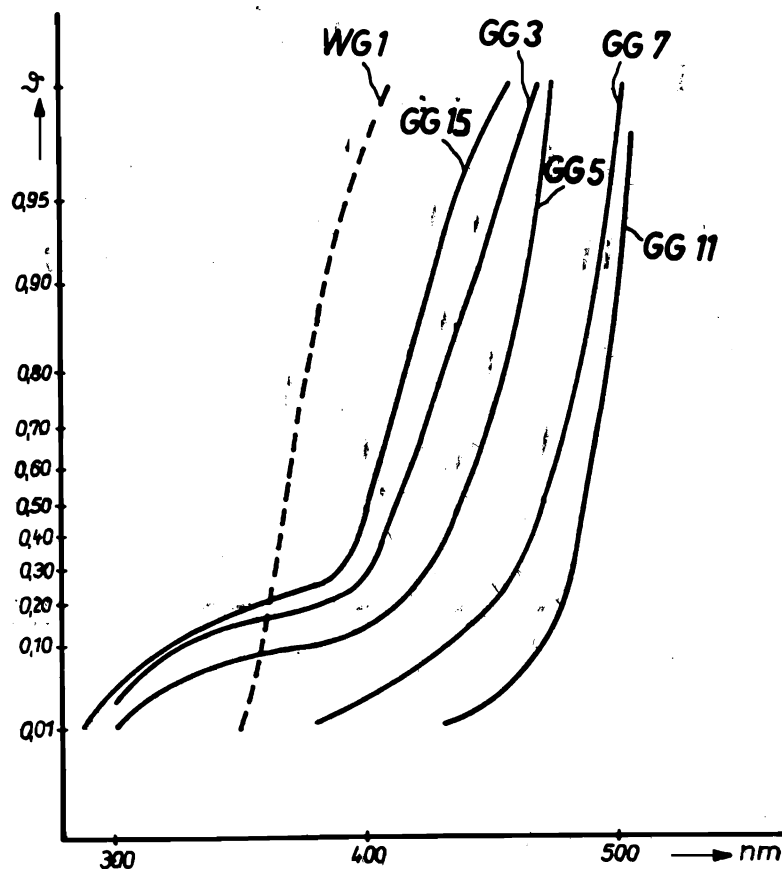


Fig. 1

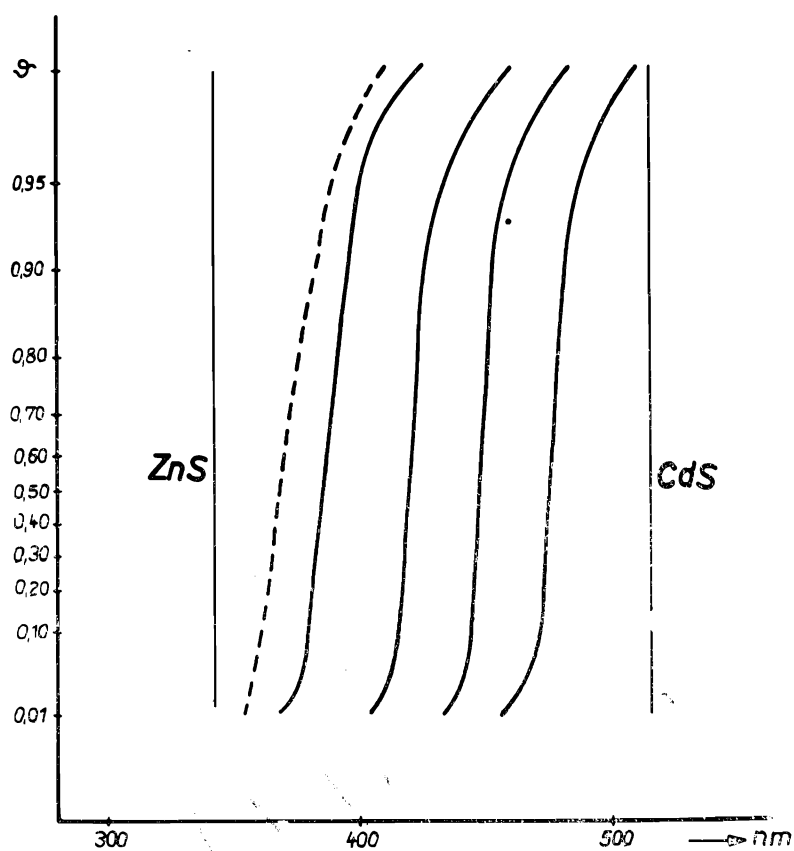


Fig.2